

(A)

JP08-288069

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-288069

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H05B 33/22

H05B 33/22

0107973

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁)

(21) 出願番号

特願平7-107973

(22) 出願日

平成7年(1995)4月7日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤井 孝則

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 佐野 健志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 浜田 祐次

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松川 克明

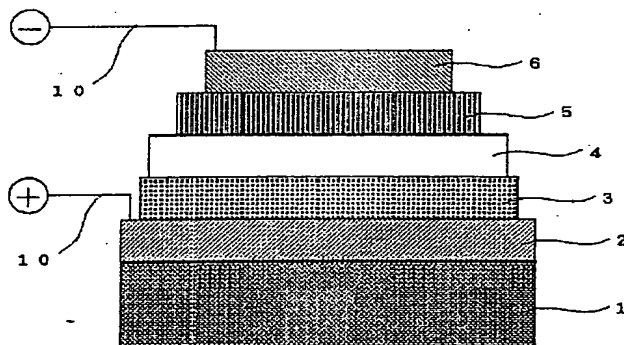
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 連続発光させた場合にも輝度が低下するということが少なく、長期にわたって安定した発光が行なえる有機EL素子を提供する。

【構成】 ホール注入電極2と電子注入電極6との間に少なくとも発光層4を含む有機層が形成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも上記の何れか一方の電極と有機層との間に絶縁性薄膜層3を設けるようにし、好ましくは、この絶縁性薄膜層を構成する材料に窒化物を、より好ましくは窒化アルミニウム又は窒化タンタルを用いるようにした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホール注入電極と電子注入電極との間に少なくとも発光層を含む有機層が形成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも上記の何れか一方の電極と有機層との間に絶縁性薄膜層を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記の絶縁性薄膜層を構成する材料に窒化物を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記の絶縁性薄膜層を構成する材料に窒化アルミニウム或いは窒化タンタルを用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ホール注入電極と電子注入電極との間に少なくとも発光層を含む有機層が形成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子に係り、特に、長期にわたって安定した発光が行なえる有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、情報機器の多様化等にもなつて、従来より一般に使用されている CRT に比べて消費電力や空間占有面積が少ない平面表示素子のニーズが高まり、このような平面表示素子の一つとしてエレクトロルミネッセンス素子（以下、EL 素子と略す。）が注目されている。

【0003】 そして、この EL 素子は使用する材料によって無機 EL 素子と有機 EL 素子に大別され、無機 EL 素子においては、一般に発光部に高電界を作用させ、電子をこの高電界中で加速して発光中心に衝突させ、これにより発光中心を励起させて発光させるようになっている一方、有機 EL 素子においては、電子注入電極とホール注入電極とからそれぞれ電子とホールとを発光部内に注入させ、このように注入された電子とホールとを発光中心で再結合させて、有機分子を励起状態にさせ、このように励起状態にある有機分子が基底状態に戻るときに蛍光を発光するようになっている。

【0004】 ここで、無機 EL 素子においては、上記のように高電界を作用させるため、その駆動電圧として 100～200V と高い電圧を必要とするのに対して、上記の有機 EL 素子においては、5～20V 程度の低い電圧で駆動できるという利点があった。また、このような有機 EL 素子においては、発光材料である蛍光物質を選択することによって適当な色彩に発光する発光素子を得ることができ、フルカラーの表示装置等としても利用できるという期待があり、近年、このような有機 EL 素子について様々な研究が行なわれるようになった。

【0005】 そして、上記の有機 EL 素子における素子構造としては、ホール注入電極と電子注入電極との間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とを積層させた DH 構造と称される三層構造のものや、ホール注入電極と電子注入電極との間にホール輸送層と電子輸送性に富む発光層とが積層された SH-A 構造と称される二層構造のものや、ホール注入電極と電子注入電極との間にホール輸送性に富む発光層と電子輸送層とが積層された SH-B 構造と称される二層構造のものが知られていた。

【0006】 ここで、このような有機 EL 素子は、上記のように無機 EL 素子に比べて低電圧で駆動でき、多色化が容易であるという利点を有しているが、連続発光させた場合に、その発光時による熱によって発光層等の有機層が劣化してピンホールが発生し、これによりリーク電流が流れて、電圧と共にその輝度が低下し、最後にはショートして発光しなくなるという問題があり、無機 EL 素子に比べて寿命が短く、長期にわたって安定した発光が行なえないという欠点があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、有機 EL 素子における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、ホール注入電極と電子注入電極との間に少なくとも発光層を含む有機層が形成された有機 EL 素子において、連続発光させた場合にも輝度が低下するということが少なく、長期にわたって安定した発光が行なえる有機 EL 素子を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明においては、上記のような課題を解決するため、ホール注入電極と電子注入電極との間に少なくとも発光層を含む有機層が形成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも上記の何れか一方の電極と有機層との間に絶縁性薄膜層を設けるようにしたのである。

【0009】 ここで、この発明における有機 EL 素子においては、そのホール注入電極に金や ITO（インジウムスズ酸化物）等の仕事関数の大きな材料を用いるようにする一方、電子注入電極にはマグネシウム等の仕事関数の小さな材料を用いるようにし、EL 光を有効に取り出すために、少なくとも一方の電極を透明にする必要があり、一般にはホール注入電極に透明で仕事関数の大きい ITO を用いるようにする。

【0010】 また、この発明における有機 EL 素子の素子構造は、ホール注入電極と電子注入電極との間に少なくとも発光層を含む有機層が形成されていればよく、前記の DH 構造、SH-A 構造、SH-B 構造の何れの構造のものであっても良い。

【0011】 また、この発明における有機 EL 素子において、上記の電極と有機層との間に設ける絶縁性薄膜層を構成する材料としては、例えば、AlN、BN、Ga

N,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TaN}$ ,  $\text{TiN}$ 等の窒化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等の酸化物、 $\text{CuS}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{ZnS}$ 等の硫化物、 $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ 等の炭化物、 $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ 等の弗化物、更にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド等の高分子材料を使用することができ、有機EL素子がより長期にわたって安定した発光が行なえるようにするためには、絶縁性薄膜層を構成する材料に記の窒化物を用いることが好ましい。

【0012】また、このような絶縁性薄膜層を電極と発光層との間に設けるにあたっては、この有機EL素子における駆動電圧の上昇を少なくするために、この絶縁性薄膜層の膜厚を薄く均一に形成することが好ましく、上記の無機材料からなる絶縁性薄膜層を設ける場合には、例えば、スパッタ法等の高エネルギー法を用い、膜形成時に基板を加熱させることが好ましく、また上記の高分子化合物からなる絶縁性薄膜層を設ける場合には、例えばスピンコート法や蒸着重合法を用いて薄い均一な膜を形成することが好ましい。なお、スパッタ法等の高エネルギー法で絶縁性薄膜層を発光層等有機層の上に形成すると、これにより有機層が劣化してしまうため、このような方法で絶縁性薄膜層を設ける場合には、絶縁性薄膜層を電極上に形成した後、この絶縁性薄膜層の上に発光層等の有機層を設けるようにすることが好ましい。

【0013】また、この絶縁性薄膜層は上記のようにホール注入電極と電子注入電極の少なくとも一方の電極と発光層等の有機層との間に設ければよいが、絶縁性薄膜層を $\text{AlN}$ のように仕事関数の大きな材料で構成する場合には、ホール注入電極側に設けることがより好ましい。

【0014】また、絶縁性薄膜層をホール注入電極と有機層との間に設けてEL光をホール注入電極側から取り出す場合、この絶縁性薄膜層によって取り出されるEL

光の輝度が低下しないように、可視光の透過性に優れた絶縁性薄膜層を設けることが好ましく、この場合には、絶縁性薄膜層を透過性に優れた $\text{AlN}$ で構成することが好ましい。

【0015】

【作用】この発明における有機EL素子においては、上記のように絶縁性薄膜層を電極と発光層を含む有機層との間に設けるようにしたため、この絶縁性薄膜層によってリーク電流の発生が抑制されるようになる。

【0016】また、上記の絶縁性薄膜層として $\text{AlN}$ 等の窒化物で構成されたものを用いると、より長期にわたって安定した発光が行なえるようになり、さらに絶縁性薄膜層をホール注入電極と有機層との間に設けて光をホール注入電極側から取り出す場合、この絶縁性薄膜層を $\text{AlN}$ で構成すると、取り出されるEL光の輝度が低下するという点も少なくなる。

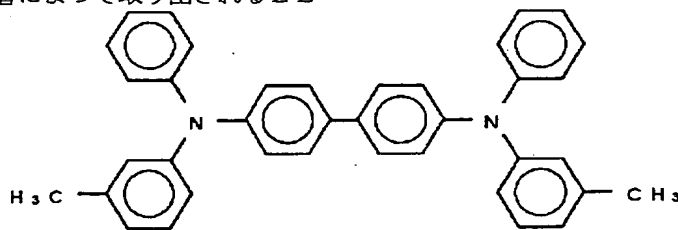
【0017】

【実施例】以下、この発明の実施例に係る有機EL素子を添付図面に基づいて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この実施例の有機EL素子が耐久性等の点で優れていることを明らかにする。

【0018】（実施例1）この実施例の有機EL素子は、図1に示すように、ガラス基板1上に、透明なITOで構成された膜厚が2000Åのホール注入電極2と、 $\text{AlN}$ で構成された膜厚が50Åの絶縁性薄膜層3と、下記の化1に示すN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下、MTPDと略す。）に下記の化2に示すルブレンが5重量%ドープされた膜厚が500Åのホール輸送性の発光層4と、下記の化3に示すトリス(8-キノリノール)アルミニウムで構成された膜厚が500Åの電子輸送層5と、マグネシウム・インジウム合金で構成された膜厚が2000Åの電子注入電極6とが順々に積層されたSH-B構造になっている。

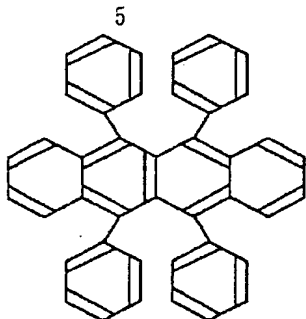
【0019】

【化1】



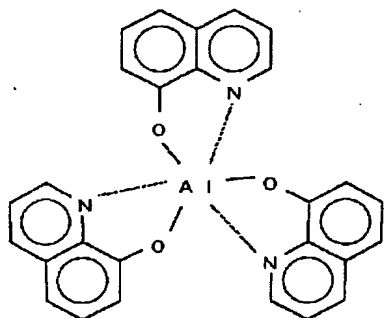
【0020】

【化2】



【0021】

【化3】



【0022】また、この実施例の有機EL素子においては、上記のホール注入電極2と電子注入電極6とにそれぞれリード線10を接続させて電圧を印加させるようにしている。

【0023】次に、この実施例の有機EL素子を製造する方法を具体的に説明する。

【0024】まず、ガラス基板1上に上記のホール注入電極2が形成されたものを中性洗剤により洗浄した後、これをアセトン中で20分間、エタノール中で20分間それぞれ超音波洗浄を行なった。

【0025】そして、上記の基板をRFマグネトロンスパッタ装置にセットし、上記のホール注入電極2上にAlNからなる絶縁性薄膜層3を形成した。なお、この絶縁性薄膜層3を形成するにあたっては、純度99.99%のAlをターゲットに使用し、 $N_2 : Al = 1 : 1$ の雰囲気条件で、反応圧力を $4 \times 10^{-3}$  Torr、基板温度を200℃、電力を400Wにし、成膜速度16.7 Å/分で3分間成膜を行なった。

【0026】次に、上記の基板を真空蒸着装置にセットし、ルブレングがMTPDに対して5重量%の濃度になるようにして、これらを真空中で上記の絶縁性薄膜層3上に共蒸着させて発光層4を形成した後、この発光層4上にトリス(8-キノリノール)アルミニウムを真空蒸着させて電子輸送層5を形成し、最後に、この電子輸送層5上にマグネシウム・インジウム合金からなる電子注入電極6を真空蒸着により形成した。なお、これらの真空蒸着は、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr、基板温度20℃、各層の蒸着速度2 Å/秒の条件で行なった。

【0027】(実施例2, 3) これらの実施例において

は、上記実施例1の有機EL素子における絶縁性薄膜層3だけを変更させるようにした。

【0028】そして、絶縁性薄膜層3を設けるにあたり、実施例2においては、実施例1と同様にRFマグネトロンスパッタ装置を用い、純度99.99%のTaをターゲットに使用して、ホール注入電極2上にTa<sub>2</sub>Nで構成された膜厚が50 Åの絶縁性薄膜層3を設けるようにした。また、実施例3においては、前記のホール注入電極2上に真空蒸着によってSiO<sub>2</sub>で構成された膜厚が50 Åの絶縁性薄膜層3を設けるようにした。なお、このSiO<sub>2</sub>の絶縁性薄膜層3を形成するにあたっては、ホール注入電極2が形成されたガラス基板1を真空蒸着装置にセットし、純度99.9%のSiO<sub>2</sub>粉末をモリブデンボートに入れ抵抗加熱法により、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr、基板温度20℃、蒸着速度16.7 Å/分の条件で3分間成膜を行なった。

【0029】(比較例1) この比較例の有機EL素子においては、図2に示すように、実施例1の有機EL素子における絶縁性薄膜層3を設けないようにし、それ以外については、実施例1の場合と同様にして、ガラス基板1上にホール注入電極2と、ホール輸送性の発光層4と、電子輸送層5と、電子注入電極6とを順々に積層された構造になっている。

【0030】次に、上記実施例1～3及び比較例1の各有機EL素子をそれぞれ乾燥空气中で10 mA/cm<sup>2</sup>の定電流により連続発光させ、各有機EL素子の発光開始時及び1000時間発光後における輝度を測定すると共に、発光開始時に対する1000時間発光後における輝度の割合を求め、これらの結果を下記の表1に示した。

【0031】

【表1】

	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )		
	開始時	1000時間後	割合 (%)
実施例1	185	168	91
実施例2	150	135	90
実施例3	140	123	88
比較例1	783	7	1

【0032】また、上記比較例1の有機EL素子においては、92時間発光後においてその輝度が半減していた。

【0033】上記の結果から明らかなように、上記実施例1～3に示すようにホール注入電極2と発光層3との

7

間に絶縁性薄膜層 3 を設けた有機 E L 素子は、絶縁性薄膜層 3 を設けていない比較例 1 の有機 E L 素子に比べて長期にわたって安定した発光が行なえ、また A l N や T a N の窒化物からなる絶縁性薄膜層 3 を設けた実施例 1, 2 の有機 E L 素子は、S i O からなる絶縁性薄膜層 3 を設けた実施例 3 の有機 E L 素子より長期にわたって安定した発光が行なえるようになっていた。

【0034】なお、上記の各実施例においては、S H - B 構造になった有機 E L 素子の例を示しただけであるが、S H - A 構造や D H 構造になった有機 E L 素子にお

いても同様の結果が得られる。  
【0035】また、上記の各実施例においては、ガラス基板 1 上に形成されたホール注入電極 2 上に絶縁性薄膜層 3 を形成し、この絶縁性薄膜層 3 の上に発光層 4 を設けるようにしたが、絶縁性薄膜層 3 を電子注入電極 6 側に設けることも可能であり、図示していないが、基板上に形成された電子注入電極の上に絶縁性薄膜層を形成し、この絶縁性薄膜層の上に発光層等の有機層を設けるようにしてもよい。

【0036】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における有機 E L 素子においては、絶縁性薄膜層を電極と発光層等の有機層との間に設けるようにしたため、この絶縁性

8

薄膜層によってリーク電流の発生が抑制され、連続発光させた場合にも輝度が低下することが少なく、長期にわたって安定した発光が行なえるようになった。

【0037】また、上記の絶縁性薄膜層として A l N 等の窒化物で構成されたものを用いると、より長期にわたって安定した発光が行なえるようになり、さらに絶縁性薄膜層をホール注入電極と有機層との間に設けて光をホール注入電極側から取り出すにあたって、この絶縁性薄膜層を A l N で構成すると、取り出される E L 光の輝度が低下するということが少なく、十分な輝度の E L 光が安定して得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

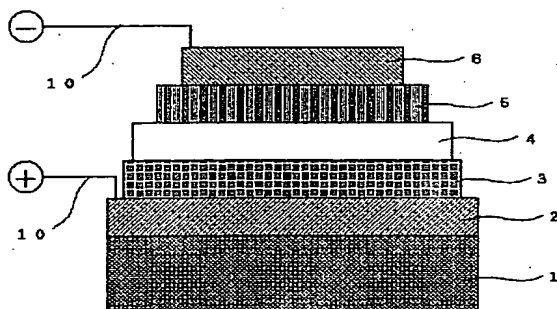
【図 1】この発明の実施例 1 ~ 3 における有機 E L 素子の状態を示した概略図である。

【図 2】比較例 1 における有機 E L 素子の状態を示した概略図である。

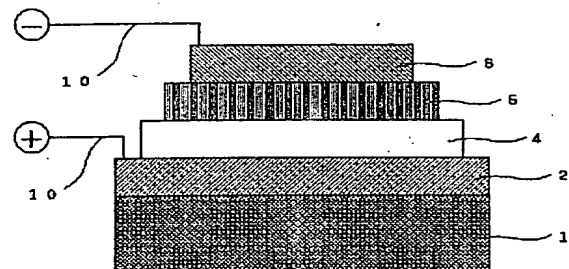
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ホール注入電極
- 3 絶縁性薄膜層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入電極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 竹内 孝介  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 柴田 賢一  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内